Rapp. Comm. int. prot. eaux Léman contre pollut., Campagne 1996, **1997**, 203-225.

ÉTUDE DES LIXIVIATS DE DÉCHARGES : APPROCHE ÉCOTOXICOLOGIQUE

Campagnes 1993, 1994 et 1995

PAR

Philippe ARRIZABALAGA

SERVICE DE L'ÉCOTOXICOLOGUE CANTONAL, CP 78, CH - 1211 GENÈVE 8

Groupe de travail de la CIPEL **"DÉCHETS"** [1]

CIPEL, CP 80, CH - 1000 LAUSANNE 12

RÉSUMÉ

Les sites de décharge constituent une source potentielle de contamination des eaux souterraines et de surface par la percolation ou la lixiviation des matériaux qui y sont déposés. Les lixiviats, communément appelés "jus de décharges", apparaissent comme des vecteurs importants de la pollution dont l'étude se justifie dans l'évaluation du risque que présentent les décharges pour les eaux. Nous avons réalisé, lors de trois campagnes de prélèvements effectués en 1993, 1994 et 1995, une étude des lixiviats de 12 sites de décharge afin de rechercher les indicateurs qui pourraient être pris en considération dans une étude de risque. La mise au point d'un tel outil a nécessité une approche associant l'évaluation physico-chimique des principaux paramètres de qualité des eaux (conductivité, pH, DCO, métaux, ions) à celle de l'écotoxicité évaluée à l'aide des tests daphnies et Microtox. Les résultats des tests d'écotoxicité sont cohérents entre eux et permettent de définir différents types de lixiviats et de décharges. Pour une même décharge, il apparaît des lixiviats stables dont l'écotoxicité est "constante" et des lixiviats dont la composition et l'écotoxicité sont plus variables. Nous avons montré l'utilité des tests d'écotoxicité comme premier outil de tri des différentes décharges étudiées. Ils constituent tant des outils d'intégration pour l'évaluation de mélanges complexes que des systèmes d'alarme qui peuvent, dans certaines étapes, se substituer à une analyse physico-chimique.

1. INTRODUCTION

Le groupe de travail "Déchets" avait notammant pour mandat d'identifier les sites de traitement et de stockage des déchets (ménagers ou industriels) susceptibles d'avoir un impact direct sur les eaux du bassin de la CIPEL. Il a abordé cette mission en plusieurs étapes.

La première a été l'établissement d'une fiche d'inventaire permettant l'acquisition de données "facilement accessibles" concernant la situation (administrative, géographique, topographique, géologique) de la décharge ainsi que la nature et la quantité des matériaux susceptibles d'y avoir été déposés.

La seconde a été consacrée à l'établissement de l'inventaire.

---

[1] Heinz ADAM, Philippe ARRIZABALAGA, Bernard CLARY, Alain BEYSSAC, Marc CHARDONNENS, Jean-Luc IEMMOLO, Bruno MAESTRI, Jean-Luc PERRET, François RAPIN, Isabelle de RIEDMATTEN

La troisième concerne le traitement des données pour essayer de dégager les sites présentant un risque particulier pour "les eaux du bassin de la CIPEL". Elle correspond à l'évaluation des risques que présente une décharge ou un site contaminé sur le milieu récepteur. Ils sont inhérents tant à la nature du milieu qu'à celle des rejets. La mise au point d'un outil d'évaluation nécessite le choix de paramètres décrivant le site, les produits suspectés ainsi que les transferts et flux de polluants vers le milieu naturel et les biens à protéger.

Les préoccupations de la CIPEL étant la protection des eaux, nous avons orienté nos études vers la recherche d'éléments qualifiant les flux liquides issus des décharges, c'est-à-dire les lixiviats. En effet, les lixiviats, communément appelés "jus de décharges", constituent le principal vecteur de pollution des eaux par les décharges.

Depuis de nombreuses années, l'analyse des rejets de décharges ne repose que sur des analyses physico-chimiques. Des travaux plus récents (CLEMENT, 1994) ont démontré l'intérêt d'une approche associant l'évaluation physico-chimique des principaux paramètres de qualité des eaux (conductivité, pH, DCO, métaux, ions) à celle de l'écotoxicité évaluée par des tests de toxicité aiguë (daphnies et Microtox).

2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

2.1 Prélèvements

Les études ont porté sur trois campagnes de prélèvements :

- 1ère campagne (I), 9 décharges, 5 et 6 septembre 1993,
- 2e campagne (II), 8 décharges, 5 septembre 1994,
- 3e campagne (III), 6 décharges, 13 et 14 juin 1995.

Les lieux de prélèvement ont été sélectionnés pour permettre de travailler sur des lixiviats non dilués.

Les lixiviats portent les références suivantes dans la suite de notre rapport :

Décharges	[1]) Flux (m^3/j)	Campagne I	Campagne II	Campagne III
Neydens (Hte-Savoie)	13	A1	A2	A3
Bonne sur Menoge (Hte-Savoie)	n.m.	B1		
Pélichet - Gex (Ain)	30	C1	C2	C3
Bourg-en-Bresse (Ain)	160		J2	J3
Baraty (Ain)	n.m.		K2	
Nant Châtillon (GE)	315	D1	D2	D3
Sorval - Châtel-St-Denis (FR)	135	E1	E2	E3
Termen (VS)	n.m.	F1		
Obergesteln (VS)	n.m.	G1		
Pramont-Alusuisse (VS)	n.m.		L2	
Morenche (VD)	28	H1	H2	H3
Réverule (VD)	n.m.	I-1		

[1]) Flux de lixiviats exprimés en m^3 par jour n.m. : non mesuré

Les lixiviats suspectés d'être dilués n'ont pas été prélevés lors des campagnes ultérieures.

2.2 Analyses physico-chimiques

Elles ont porté sur la détermination de paramètres globaux et la quantification d'éléments ou de composés particuliers; les méthodes sont communiquées en annexe II.

2.2.1 Paramètres globaux

Demande chimique en oxygène (DCO); demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO_5).

2.2.2 Paramètres physico-chimiques

Conductivité, pH
Azote : nitrate (NO_3^-), ammonium (NH_4^+)
Phosphore : orthophosphate (Ortho-P) et phosphore total (P tot)
Anions : chlorure (Cl^-), sulfates (SO_4^{2-}), bromures (Br^-)
Dosage des métaux
Recherche et identification des composés organiques

2.3 Tests d'écotoxicité aiguë

Test daphnies, et test Microtox®.

3. RÉSULTATS

3.1 Analyses physico-chimiques

Les résultats sont reportés dans les tableaux I.1 à I.3.

Le tableau I.4 permet une analyse statistique de la qualité globale des lixiviats. Les valeurs mesurées pour les différents paramètres étudiés sont variables, mais restent comparables à celles relevées dans la littérature (CLEMENT, 1994; MAES, 1986) (tableau I.5).

Les différences de magnitude des caractéristiques physico-chimiques des lixiviats nous ont permis de proposer leur classement de la façon suivante :

- la classe "1" : correspond aux valeurs les plus élevées (ou les plus défavorables pour la qualité des eaux)
- la classe "2" : correspond aux valeurs intermédiaires
- la classe "3" : correspond aux valeurs les plus faibles.

Les valeurs de certains paramètres ont été comparées à celles définies dans l'Ordonnance Suisse sur le Déversement des Eaux Usées (ODEU). Elle fixe la valeur limite acceptable pour le déversement des eaux à évacuer des zones bâties dans les eaux (ODEU II) ainsi que les objectifs de qualité des eaux courantes (ODEU I). Elle ne s'appliquerait aux lixiviats de décharges que si ceux-ci étaient directement déversés dans les eaux.

La référence unique à la législation suisse a été choisie pour des raisons de commodité. En effet, la législation française dans le domaine est plus complexe et fait intervenir un nombre important de situations dépendant notamment de la catégorie à laquelle appartient le cours d'eau récepteur. Elle rend de ce fait difficile la comparaison de nos résultats avec les différentes valeurs de références qu'elle contient.

3.1.1 Paramètres globaux

- **DCO :**

Les valeurs observées varient de 33 à 27'100 mgO_2/l. La valeur moyenne est d'environ 5'700 mgO_2/l, cependant 50 % des lixiviats présentent une DCO inférieure à 567 mgO_2/l. La valeur la plus basse est observée pour le lixiviat G1 (classe 3), probablement dilué. Cette hypothèse est confortée par les valeurs des autres paramètres qui sont également extrêmement faibles.

Les cinq valeurs les plus faibles (classe 3) exprimées en mgO_2/l sont respectivement mesurées pour les lixiviats H2 (65), H3 (81), K2 (190), I1 (205), F1 (206) et C2 (219).

Les cinq valeurs les plus élevées (classe 1) exprimées en mgO_2/l sont respectivement mesurées pour les lixiviats C1 (27'100), A2 (2'900), E2 (2'490), C3 (2'440) et J3 (2'380).

Environ 55 % des lixiviats ont une DCO comprise entre 206 et 1'925 mgO_2/l.
Une valeur élevée de la DCO supérieure à 20'000 mgO_2/l indique une charge organique élevée, associée soit à des lixiviats jeunes en phase d'acétogénèse soit à une pollution accidentelle.

Des valeurs de DCO inférieures à 2'000 mgO_2/l sont caractéristiques de lixiviats stabilisés, associés à la phase de méthanogénèse strictement anaérobie n'agissant qu'à bas potentiel rédox (MAES, 1986).

- **DBO_5 :**

Les DBO_5 observées varient d'une valeur inférieure à 5 jusqu'à 15'000 mgO_2/l et sont comparables à celles observées dans la littérature (tableau I-5). La valeur moyenne est d'environ 843 mgO_2/l, cependant 50 % des lixiviats présentent une valeur de DBO_5 inférieure à 84 mgO_2/l. Les valeurs les plus basses (classe 3), inférieures à 20 mg/l, sont observées pour les prélèvements G1, Fl et L2 (<5) et H3 (8), H2 (13), I1 (17), et H1 (20).

Les cinq valeurs les plus élevées (classe 1), exprimées en mgO_2/l, sont respectivement mesurées pour les lixiviats C1 (15'000), J3 (1'170), A2 (1'160), E2 (555) et C3 (380).

Environ 75 % des lixiviats ont une DBO_5 comprise entre 8 et 555 mgO_2/l.

Seules les valeurs DBO_5 de neuf lixiviats sont inférieures à la valeur maximale limite ODEU II (20 mgO_2/l).

L'étude du rapport DBO_5/DCO est un bon indicateur de la biodégradabilité d'un effluent. Un rapport DBO_5/DCO inférieur à 0.1 indique une biodégradabilité faible. Deux des trois lixiviats (L2, F1 et G1) dont la valeur de DBO_5 est inférieure à 5 mgO_2/l présentent un rapport DBO_5/DCO très faible 0.01 (L2) et 0.02 (F1) cohérent avec une décharge ancienne où les lixiviats sont stabilisés. Le lixiviat G1, malgré les faibles valeurs de DCO et de DBO_5 mesurées, présente un rapport DBO_5/DCO égal à 0.152 qui le situe à la douzième place des lixiviats étudiés et conforte l'hypothèse d'un lixiviat dilué.

Un rapport DBO_5/DCO supérieur à 0.3 indique une biodégradabilité importante. Il faut noter qu'il a été observé, à de nombreuses reprises, que l'origine industrielle d'un lixiviat n'excluait pas une bonne dégradabilité (CLEMENT, 1994).

Les lixiviats dont la DBO_5 est la plus élevée présentent un rapport DBO_5/DCO favorable et respectivement égal à 0.55 (C1), 0.49 (J3), 0.40 (A2), 0.22 (E2) et 0.15 (C3).

Environ 35 % des lixiviats présentent une biodégradabilité très faible (DBO_5/DCO < 0.1).

3.1.2 Paramètres physico-chimiques

- **Conductivité à 25 °C :**

La mesure de la conductivité n'a pas pu être réalisée lors de la troisième campagne. Les résultats ne sont donc pas directement comparables avec les autres. Les valeurs observées varient de 200 à 15'560 μS/cm et sont comparables à celles observées dans la littérature. La valeur moyenne est d'environ 5'660, cependant 50 % des lixiviats présentent une conductivité inférieure à 3'450 μS/cm.

Les valeurs les plus basses (classe 3) sont observées pour les prélèvements G1 (200), F1 (534), K2 (1'154), H2 (1'440) et A1 (2'100).

Les quatre valeurs les plus élevées (classe 1) exprimées en μS/cm sont respectivement mesurées pour les lixiviats C1 (15'560), L2 (12'870), E1 (12'619) et E2 (11'660).

Les autres lixiviats ont une conductivité comprise entre 2'230 et 8'500 μS/cm.

- **pH :**

Les valeurs observées varient entre 6.2 et 10.0 et sont comparables à celles observées dans la littérature. La valeur moyenne est d'environ 8.7; cependant 50 % des lixiviats présentent un pH inférieur à 7.7. La valeur la plus basse est observée pour le prélèvement C1 réalisé sur des lixiviats probablement jeunes ou contaminés par des déchets industriels. Cette hypothèse est confortée par les valeurs des autres paramètres.

Seuls les trois lixiviats C1 (6.2), J3 (6.5) et I1 (6.7) présentent une valeur de pH inférieure à 7.0.

Les quatre valeurs les plus élevées (classe 1) sont respectivement mesurées pour les lixiviats L2 (10.0) et E3, D1, A1 (8.2).

Environ 70 % des lixiviats étudiés ont un pH compris entre 7.0 et 8.0.

Une valeur moyenne de pH voisine de 8.0 caractérise des décharges anciennes.

- **Nitrate :**

Les teneurs mesurées varient entre 0.07 et 95.2 mgN/l, la valeur médiane est de 1.2 mgN/l.
Les teneurs les plus faibles (classe 3), inférieures ou égales à 0.1 mgN/l, sont observées pour les lixiviats G1, E1, J3, A2, et E2, les teneurs les plus fortes (classe 1) pour L2 (95.2), J2 (14.8), C2 (11.2), K2 (6.8) et D2 (6.7).

Environ 70 % des lixiviats présentent une teneur en nitrate inférieure à 2 mgN/l.

- **Ammonium :**

Les teneurs mesurées varient entre 0 et 1'147 mgN/l, la valeur médiane est de 167 mgN/l.
Les teneurs (mgN/l) les plus faibles (classe 3) sont observées pour les lixiviats G1 (0.1), F1 (0.1) et I1 (0.6), les teneurs les plus fortes (classe 1) pour C3 (1'147), C1 (990), E1 (890), E3 (787), E2 (676) et A3 (661).

Environ 61 % des lixiviats présentent une teneur en ammonium comprise entre 7.4 et 391 mgN/l.

- **Orthophosphate :**

La teneur moyenne est de 2.4 mgP/l; cependant 50 % des lixiviats présentent une teneur inférieure à 0.9. Les six valeurs inférieures (classe 3) à 0.1 mgP/l ont été mesurées pour les lixiviats H2, H3, F1, G1, H1 et I1.

Les huit valeurs (mgP/l), supérieures à 2.0, sont respectivement mesurées pour les lixiviats C1 (14), C3 (13.4), A3 (5.85), E1(4.73), E3 (3.25), E2 (2.6) et A2 (2.5) et J2 (2.2).

Environ 61 % des lixiviats ont une teneur en orthophosphate inférieure à 1.5 mgP/l. L'étude de ces résultats montre une stabilité importante des lixiviats. Les deux plus concentrés (classe 1) sont les lixiviats C1 et C3 (14.0 et 13.4 mgP/l), prélevés dans la même décharge à deux ans d'intervalle. Les trois prélèvements effectués à la décharge E comptent parmi les six teneurs les plus élevées. Enfin les trois lixiviats de la décharge H appartiennent aux cinq prélèvements les moins concentrés.

- **Phosphore total :**

La teneur moyenne est de 3.9 mgP/l, cependant 50 % des lixiviats présentent une teneur inférieure à 2.3 mgP/l.

Les six valeurs les plus faibles ont été mesurées pour les lixiviats G1, H3, F1, H1, B1 et H2.

Les six teneurs les plus élevées, en mgP/l, sont respectivement mesurées pour les lixiviats C3 (20.4), C1 (18.2), A3 (9.3), E2 (5.6), E1 (5.5) et E3 (4.8).

Environ 82 % des lixiviats ont une teneur en phosphore total inférieure à 5 mgP/l.

L'étude de ces résultats montre une certaine "constance" de la qualité des lixiviats ainsi qu'une bonne corrélation de la teneur en phosphore total avec la teneur en orthophosphate.

- **Anions :** Les principaux résultats sont résumés ci-dessous et notés : référence du lixiviat (teneur en mg/l).

Chlorure : Les teneurs mesurées varient entre 0.9 et 1'600 mg/l, la valeur médiane est de 290 mg/l.

- Classe 1 : E1 (1'600) > A3 (1'490) > E2 (1'462) > H3 (1'110) > J3 (1'086) >C1 (1'050 > E3 (1'010)
- Classe 3 : L2 (92) > C3 (81) > K2 (78) > H2 (42) > F1 (3.5) > G1 (1).

Bromures : Les teneurs mesurées varient entre 0.05 et 13 mg/l, la valeur médiane est de 0.1 mg/l.

- Classe 1 : D1 (13) > E1 (7) > D2 (5.1) > J2 (3.6) > B1 (33) > H1 (1.7) > A1 (0.5)
- Classe 3 : G1, F1, C3, D3, I1, E3, C1, J3, H3, A3 (<0.1), soit 43 % des lixiviats.

Sulfates : Les teneurs mesurées varient entre 7 et 1'764 mg/l, la valeur médiane est de 145 mg/l.

- Classe 1 : L2 (1'764) > D2 (695) > C3 (484) > H1 (340) > H2 (247) > C1 (230)
- Classe 3 : E3 (52) > A3 (35) > A1 (31) > B1 (27) > G1 (7).

- **Métaux :**

Les résultats de l'analyse des métaux sont reportés dans les tableaux II-1 à II-3.

- **Contaminants organiques :**

L'analyse préliminaire de quelques extraits de lixiviats par chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse a permis de mettre en évidence la présence de nombreux constituants notamment des :

- hydrocarbures aliphatiques linéaires et ramifiés,
- composés aromatiques (benzène, toluène, xylène et dérivés),
- phénols, alcools,
- esters phtaliques,
- sulfonamides,
- dérivés phosphorés.

Les analyses plus fines par cette technique n'ont pas été poursuivies.

L'analyse "132" substances, dont la liste est communiquée dans l'annexe III, n'a été réalisée que pour la première campagne. Les classements relatifs à la teneur en composés organiques ont été essentiellement proposés sur la base des profils chromatographiques.

Lixiviats	Analyse 132 substances		Profil du chromatogramme
	substances	µg/l	
A1	atrazine	0.6	**peu chargé - classe 3**
B1	-		**peu chargé - classe 3**
C1	benzène toluène xylène tétrachloroéthylène trichloroéthylène 1,1,1-trichloroéthane	11 432 121 19 80 6.8	**chargé - classe 2** présence d'essence, de phénols, de paracrésol et de méthylindol
D1			**très chargé (classe 1)** avec présence de n-butylbenzène, de phénols et de styrène
E1			**très chargé (classe 1)** avec présence de nombreux phénols
F1			**plat - classe 4**
G1			**plat - classe 4**
H1	trichloréthylène	3	**chargé (classe 2)** avec présence de phénols et de composés soufrés
I1			**peu chargé (classe 3)**, présence de phénols

Une classe 4 a été introduite pour qualifier un chromatogramme "plat", caractéristique d'un lixiviat très pauvre en composés organiques détectables dans les conditions choisies.

3.2 Tests d'écotoxicité

Les résultats des tests d'écotoxicité peuvent s'exprimer en CE50, concentration capable d'immobiliser 50 % de daphnies après un temps donné, ou d'induire une diminution de 50 % de la luminescence d'une population de bactéries (Microtox). Ils peuvent également s'exprimer en unité toxique (généralement abrégée en u.t.). L'unité toxique se calcule en divisant 100 par la valeur CE50. Les résultats sont reportés dans le tableau III.

- **Test Microtox :**

  Pour ce test, les réponses écotoxiques varient de 0 à 250 u.t. Elles sont analysées en considérant cinq groupes de qualité dont le plus toxique est classé "1" et le non toxique "5".

  Environ 30 % des lixiviats n'ont eu aucun effet toxique pour le test Microtox. Ils ont été classés dans le groupe 5 (B1, C2, K2, F1, G1, H2, H3, I1) pour lequel la toxicité, exprimée en unité toxique, est égale à zéro.

  Deux lixiviats (J2 et A1; groupe 4) présentent une toxicité faible comprise entre 0 et 1 u.t. Un groupe de 4 lixiviats (A2, J3, C3 et D2; groupe 3) présente une toxicité significative comprise entre 1 et 10 u.t. Le groupe 2 est constitué de 4 lixiviats dont la toxicité varie d'environ 20 à 100 u.t. Le dernier groupe (1) comporte 5 lixiviats (E1, H1, E2, L2 et C1) dont la toxicité vis-à-vis du Microtox, très élevée, est comprise entre 110 et 250 u.t.

- **Test Daphnies :**

  La plage de réponses pour le test daphnies se limite à des valeurs comprises entre 0 et 16 u.t. Comme pour le test précédent, les lixiviats ont été également groupés en cinq classes de toxicité.

  Les lixiviats (H1, C2, K2, F1, G1, H2, H3, I1) ne présentant aucune toxicité vis-à-vis des daphnies constituent le groupe 5.

Le groupe 4, considéré comme ayant une toxicité significative (1 à 5 u.t.), compte 5 lixiviats (D3, J3, B1, D2 et A1). Les lixiviats E1, D1, J2, A3 et L2 dont la toxicité est plus importante et comprise entre 5 et 10 u.t., constituent le groupe 3. Les lixiviats C1, E3 et C3 ont une toxicité élevée comprise entre 10 et 15 u.t. Les plus toxiques sont les lixiviats E2 et A2 dont la toxicité est supérieure à 16 u.t.

4. DISCUSSION

La validité d'une étude de la "qualité écotoxicologique" d'effluents est renforcée par la corrélation des réponses obtenues pour les différents tests utilisés. Notre première démarche a consisté à définir des classes de toxicité en tenant compte des réponses avec le test Microtox et le test daphnies.

Nous avons ainsi défini trois classes de lixiviats en calculant, pour chaque lixiviat, la somme (TXI) des numéros de classe obtenus respectivement avec le test Microtox (MX) et le test daphnies (DI).

La classe "1" correspond aux lixiviats les plus toxiques pour lesquels la valeur de TXI est inférieure à 5. Elle est constituée des lixiviats E1, E2, L2, C1, E3 et A2.

La classe "2" correspond aux lixiviats dont la toxicité est significative et dont les valeurs de TXI sont comprises entre 5 et 9. Elle est constituée des lixiviats H1, A3, D1, D3, J3, C3, D2, J2, A1 et B1.

Les lixiviats C2, K2, F1, G1, H2, H3 et I1 ne présentent aucune toxicité vis-à-vis des tests Microtox et daphnies. Ils constituent la classe de toxicité TXI "3".

Les nombreuses tentatives pour trouver une corrélation entre les résultats des tests d'écotoxicité et ceux des différents paramètres physico-chimiques (micropolluants inclus) mesurés n'ont pas permis la mise en évidence de relations à la fois simples et réalistes.

Nous avons limité notre analyse à la recherche de caractéristiques susceptibles d'expliquer les résultats, à l'aide d'un traitement par classes de qualité écotoxique (TXI). Notons que pour faciliter et rendre cohérente notre proposition, les lixiviats ont également été groupés en classes caractéristiques de la mesure de chaque paramètre physico-chimique.

Enfin, pour permettre de comparer les lixiviats d'une même décharge prélevés lors des trois campagnes, nous avons reporté leurs principales caractéristiques dans le tableau IV.

- **Classe de qualité TXI = 1 : E1, E2, L2, C1, E3 et A2** (les plus toxiques)

  Les tableaux Va et Vb montrent que les lixiviats de classe TXI =1 sont le plus souvent associés à des paramètres physico-chimiques de classe 1. Nous rappelons que, comme pour les tests d'écotoxicité, la classe "1" correspond aux valeurs les plus élevées, la classe "2" aux valeurs intermédiaires et la classe "3" aux valeurs les plus faibles.

  La première remarque évidente qui apparaît lors de l'analyse de ces tableaux concerne les lixiviats prélevés sur le site E. En effet, leur écotoxicité, exprimée en TXI, est "constante" d'un prélèvement à l'autre. Les résultats du site E sont caractéristiques d'une décharge stabilisée mais dont les lixiviats sont toxiques.

  Cependant, tant dans les lixiviats E1, E2, E3, que C1, il est difficile d'identifier sans ambiguïté la ou les caractéristiques susceptibles d'être responsables de leur toxicité. En effet, plus de 50 % de leurs caractéristiques ont été associées à des groupes de classe 1 (valeurs les plus élevées).

  Le lixiviat L2 présente une toxicité essentiellement liée à la valeur élevée de son pH (10). En effet, des tests réalisés après neutralisation de la solution (pH = 7) conduisent à une classe de qualité TXI égale à 2.

  Le lixiviat A2 ne présente que trois valeurs de paramètres de classe 1 sans qu'il soit possible de déterminer l'origine de la toxicité.

- **Classe de qualité TXI = 2 : H1, A3, D1, D3, J3, C3, D2, J2, A1 et B1.**

Les lixiviats de cette classe intermédiaire présentent une toxicité significative.

Les caractéristiques analytiques et écotoxicologiques du lixiviat H1 sont difficilement interprétables. En effet, alors que le "profil du chromatogramme" est "chargé", les mesures des différents paramètres physico-chimiques permettraient de le classer comme peu contaminé. De la même façon, alors qu'il ne manifeste pas de toxicité vis-à-vis des daphnies, il est fortement toxique pour le test Microtox. Cette différence de réponse écotoxique pourrait s'expliquer par la spécificité des tests et une plus grande sensibilité de Microtox au mélange de phénols et de dérivés soufrés qui ont pu être identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Les lixiviats D, A et J apparaissent comme caractéristiques de la classe de qualité 2. En effet, à l'exception du lixiviat A2 (TXI = 1), ces autres lixiviats appartiennent toujours à la classe de qualité 2.

- **Classe de qualité TXI = 3 : C2, K2, F1, G1, H2, H3 et I1**

Les tableaux Va et Vb montrent que les lixiviats de classe TXI = 3 sont le plus souvent associés à des paramètres physico-chimiques de classe 3.

Notons, par exemple, que ces sept lixiviats constituent également la classe de qualité 3 pour le paramètre DCO.

Enfin, à l'exception de K2 pour lequel le rapport DBO_5/DCO est égal à 0.29, ils présentent tous un indice de biodégradabilité faible ($0.08 < DBO_5/DCO < 0.20$) qui permet de les considérer comme des lixiviats stabilisés correspondant essentiellement à la phase de méthanogénèse strictement anaérobie.

Les lixiviats C présentent de fortes variations de TXI. Cette observation associée à la valeur élevée du rapport DBO_5/DCO indique que ces lixiviats ne sont pas stabilisés ou sont soumis à l'apport de produits industriels. Cette dernière hypothèse est confortée par l'analyse 132 substances de C1 qui révèle la présence de nombreux composés organiques (benzène, toluène, xylène, solvants chlorés, phénols...) inattendus dans un lixiviat de décharges pour ordures ménagères.

5. CONCLUSIONS

La caractérisation des lixiviats de décharges contribue à l'évaluation multi-critères du risque que représente un site de décharge pour l'environnement. Dans une telle démarche, le rôle de chaque critère, dans le processus de décision, doit être pondéré non seulement par la fiabilité des méthodes d'investigation utilisées mais également par l'importance du compartiment de l'environnement considéré et la représentativité du prélèvement analysé.

Notre étude montre que l'importance des moyens analytiques mis en oeuvre pour la mesure des paramètres physico-chimiques ne permet pas d'identifier sans ambiguïté les lixiviats présentant un potentiel écotoxique élevé. Réciproquement, l'interprétation des résultats de tests d'écotoxicité (Microtox et daphnies) met en évidence le risque écotoxicologique sans permettre d'identifier la nature de la contamination. La détermination de l'écotoxicité rend compte de la synergie des constituants d'un mélange complexe.

L'analyse de la corrélation entre la teneur élevée de certaines caractéristiques physico-chimiques et une écotoxicité importante n'est pas toujours évidente. Il existe des cas simples tels que celui du prélèvement L2, où la toxicité est sans ambiguïté associée à une valeur élevée du pH, et des cas "complexes" (prélèvements E) pour lesquels plusieurs paramètres sont élevés sans qu'il soit possible d'identifier quel pourrait être celui (ou ceux) responsable (s) de l'écotoxicité et donc être utilisé (s) comme indicateur (s) physico-chimique (s) à surveiller.

Les deux tests d'écotoxicité retenus pour cette étude (Microtox et daphnies) sont fréquemment utilisés pour leur facilité de mise en oeuvre et leur complémentarité. L'utilisation des classes de qualité, obtenues par le traitement des résultats de ces deux tests et leur agrégation, permet de préciser le comportement écotoxique des lixiviats. L'analyse des résultats des trois campagnes annuelles de prélèvement nous a permis de différencier **des lixiviats stables dont l'écotoxicité** peut être considérée comme "constante" **et des lixiviats instables dont la composition et l'écotoxicité sont plus variables.** Ces deux types sont :

- **les lixiviats stables** dont la toxicité peut être importante à nulle et classée de la façon suivante

$$\mathbf{E > A > D \cong J > H}$$

- **les lixiviats instables** (jeunes et/ou soumis à l'apport de déchets toxiques)

$$\mathbf{C}$$

Les autres lixiviats n'ayant été prélevés qu'une fois, les sites de décharge correspondant ne peuvent pas être comparés avec les autres.

En conclusion, il est raisonnable de proposer l'utilisation d'une batterie de tests d'écotoxicité comme un premier outil de tri des différentes décharges à étudier. Leurs réponses doivent être complémentaires et favoriser ainsi une meilleure appréciation de l'écotoxicité d'un rejet à des étages trophiques différents.

BIBLIOGRAPHIE

CLEMENT, B. (1994) : La toxicité aiguë des lixiviats de décharges, apports respectifs et complémentarité des approches biologiques et physico-chimiques. Thèse Univ. de Savoie, 323 p.

MAES, M. (1986) : Déchets industriels : mode d'emploi. Technique et documentation Lavoisier, Paris.

TABLEAU I.1 - Campagne I - Analyse de lixiviats de décharges - 1993

Déterminations \ Echantillon	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	H1	I1
pH	8.2	8.0	6.2	8.2	8.0	7.5	7.3	7.4	6.7
Conductivité à 25°C µS/cm	2'100	4'575	15'560	8'500	12'619	534	200	2'990	2'730
DCO mgO_2/l	378	408	27'100	1'060	1'925	206	33	260	205
DBO_5 mgO_2/l	59	34	15'000	160	173	< 5	< 5	20	17
DBO_5/DCO	0.16	0.08	0.55	0.15	0.09	<0.02	<0.15	0.08	0.08
Orthophosphate mgP/l	0.89	0.14	14.0	1.39	4.73	0.03	0.03	0.05	0.08
Phosphore total mgP/l	1.78	0.45	18.2	2.05	5.47	0.17	0.08	0.23	0.76
NH_4^+ mgN/l	91	210	990	290	890	0	0	40.7	0.6
NO_3^- mgN/l	1.8	6.2	1.2	1.6	< 0.1	1.8	< 0.1	1.2	2.1
Cl^- mg/l	160	440	1'050	290	1'600	3.4	0.90	190	550
SO_4^{2-} mg/l	31	27	230	167	155	105	7	340	145
Br^- mg/l	0.5	3.3	< 0.1	13	7.0	< 0.1	< 0.1	1.7	< 0.1
COD mgC/l	88	174	692	278	537	1.7	2,	71	35

TABLEAU I.2 - Campagne II - Analyse de lixiviats de décharges - 1994

Déterminations \ Echantillon	A2	J2	K2	C2	H2	E2	L2	D2
pH	7	8	7	7	7	8	10	8
Conductivité à 25°C µS/cm	3'450	7'740	1'154	2'230	1'440	11'660	12'870	5'920
DCO mgO_2/l	2'900	1'030	190	219	65	2'490	467	567
DBO_5 mgO_2/l	1'160	207	55	37	13	555	5	101
DBO_5/DCO	0.40	0.20	0.29	0.17	0.20	0.22	0.01	0.18
Orthophosphate mgP/l	2.5	2.2	0.1	0.2	0	2.6	0.7	0.8
Phosphore total mgP/l	4.8	3.1	1.4	0.8	0.6	5.6	2.5	2.3
NH_4^+ mgN/l	73	391	9	103	9.4	676	7.4	167
NO_3^- mgN/l	0.1	14.8	6.8	11.2	0.5	0.1	95.2	6.7
Cl^- mg/l	256	697	78.1	162	42.4	1'462	92	946
SO_4^{2-} mg/l	175	116	125	58	247	64	1'764	695
Br^- mg/l	0.1	3.6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	5.1

TABLEAU I.3 - Campagne III - Analyse de lixiviats de décharges - 1995

Déterminations \ Echantillon		J3	C3	H3	E3	A3	D3
pH		6.5	7.7	7.2	8.2	7.8	8
Conductivité à 25°C µS/cm		n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
DCO	mgO_2/l	2'380	2'440	81	1'630	1'550	815
DBO_5	mgO_2/l	1'170	380	8	190	150	84
DBO_5/DCO		0.49	0.15	0.10	0.12	0.10	0.10
Orthophosphate	mgP/l	1.08	13.40	0.02	3.25	5.87	1.47
Phosphore total	mgP/l	2.93	20.40	0.11	4.82	9.27	2.33
NH_4^+	mgN/l	262	1'147	16.1	787	661	243
NO_3^-	mgN/l	0.07	0.21	0.99	1.07	0.54	1.61
Cl^-	mg/l	1'086	81.5	1'110	1'010	1'490	229
SO_4^{2-}	mg/l	82.8	484	151	52	35	183
Br^-	mg/l	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1

n.m. : non mesuré

TABLEAU I.4 - Analyse statistique des résultats des trois campagnes

Déterminations \ Echantillon		N	Valeur maximale	Valeur minimale	Moyenne	Ecart-type	Médiane
pH		23	10	6.2	87	0.8	7.7
Conductivité à 25°C µS/cm		17	15'560	200	5'663	4'919	3'450
DCO	mgO_2/l	23	27'100	33	2'100	5'526	567
DBO_5	mgO_2/l	23	15'000	5	843	3'103	84
Orthophosphate	mgP/l	23	14	0	2.4	3.9	0.89
Phosphore total	mgP/l	23	20.4	0.08	3.9	5.6	2.3
NH_4^+	mgN/l	23	1'147	0	307	362.7	167
NO_3^-	mgN/l	23	95.2	0.07	6.8	19.6	1.2
Cl^-	mg/l	23	1'600	0.9	566	533	290
SO_4^{2-}	mg/l	23	1'764	7	236	366	145
Br^-	mg/l	23	13	0.05	1.5	3.13	0.1
COD	mg C/l	9	692	1.7			

TABLEAU I.5 - Analyse de lixiviats : valeurs de la littérature

		CLEMENT, 1994				MAES, 1986	
		Nombre d'échant.	Valeur maximale	Valeur minimale	Moyenne	Valeur maximale	Valeur minimale
pH		112	8.9	4.9	6.97	7	5.3
Conductivité à 25 °C	µs/cm	76	38'000	296	5'620	25'000	5'800
DCO	mgO_2/l	106	86'000	10	1'280	42'860	838
DBO_5	mgO_2/l	68	73'000	0.0	* 408	18'000	32
Phosphore total	mgP/l	31	14	0.1	1.57	0.63	0
NH_4^+	mgN/l	83	2'154	0.9	136	1'630	540
NO_3^-	mgN/l	78	1'880	0.1	* 1.7	--	--
Cl^-	mg/l	85	10'888	7	559	4'400	1'060
SO_4^-	mg/l	52	3'239	3	121	1'350	120
COD	mgC/l	9	22'500	3	218	--	--
Fe	mg/l	75	1'995	0.05	11.3	1'995	32
Zn	mg/l	67	326	0.0	* 0.45	44	0.01
Ni	mg/l	52	79	0.0	* 0.14	4.52	0.16
Cr	mg/l	56	23	0.0	* 0.06	0.11	0.01
Cu	mg/l	55	16	0.0	* 0.04	0.34	0.05
Pb	mg/l	55	46	0.0	0.05	1.05	0.04
Cd	mg/l	52	2.4	0.0	0.0	0.17	0.01

* excepté valeurs nulles

TABLEAU II.1 - Dosage des métaux par ICP-MS - 1993

Décharges	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
Code 1993	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
A1	241.0	44.3	308	4.2	21.7	17.0	57.3	84.9	n.m.	n.d.	1	n.d.	159.1	8.4
B1	33.0	35.1	254	14.1	131.4	20.5	125.0	133.7	n.m.	n.d.	4	1	235.4	6.9
C1	242.0	97.4	11'525	41.8	695.2	20.3	98.7	821.2	n.m.	n.d.	2	2	360.6	env. 6.6
D1	18.0	9.8	384	10.9	31.2	24.2	63.0	452.2	n.m.	n.d.	1	n.d.	855.4	env 10
E1	537.0	192.4	396	26.1	439.1	221.7	385.9	529.7	n.m.	n.d.	env 40	1	767.2	26.8
F1	n.d.	n.d.	5	0.5	n.d.	2.4	25.3	1.0	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	18.3	1.1
G1	n.d.	n.d.	232	0.6	n.d.	1.7	96.0	4.0	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	103.1	1.1
H1	47.0	4.8	243	1.5	8.5	4.1	15.8	100.4	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	337.3	4.8
I1	n.d.	n.d.	3'047	13.5	40.0	5.7	149.4	n.d.	n.m.	n.d.	n.d.	n.d.	83.8	1.1
ODEU I	100	60		50	50	10	200			5	500		500	50
ODEU II	10'000	2'100		500	2'000	500	2'000			100	2'000		5'000	500
ODEU III	20'000	2'500		500	2'000	500	2'000			100	2'000			500

ODEU I : Objectifs pour les eaux courantes (Suisse)
ODEU II : Exigences pour le déversement dans les eaux
ODEU III : Exigences pour le déversement dans la canalisation

n.m. : non mesuré
n.d. : non détecté

TABLEAU II.2 - Dosage des métaux par ICP-MS - 1994

Décharges	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
Code 1994	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
A2	418.0	61.5	1960	12.7	34.5	1.7	374.0	92.2	986.5	2.19	4	4	284.5	15.4
J2	283.0	70.1	186	21.3	56.0	4.3	149.0	406.0	1'090	1.495	15	4	231.5	14.9
K2	310.0	4.9	84	1.9	9.0	13.6	32.5	39.3	475.0	n.d.	n.d.	2	147.0	2.4
C2	297.5	11.7	93	16.7	47.5	8.8	32.3	90.3	322.5	n.d.	3	1	48.9	2.9
H2	19.0	n.d.	384	n.d.	n.d.	n.d.	17.7	17.7	2'205	0.73	n.d.	1	150.0	2.3
E2	446.0	211.0	521	23.6	367.0	n.d.	1710	466.0	912.0	2.365	22	2	479.0	21.4
L2	645.0	8.1	32	58.3	54.9	1140.0	53.6	67.8	689.0	2.23	n.d.	11	29.4	18.1
D2	320.0	n.d.	764	6.9	27.4	101.0	103.0	296.0	1'270	2.545	1	6	285.5	25.5

TABLEAU II.3 - Dosage des métaux par ICP-MS - 1995

Décharges	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
Code 1995	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
J3	435	56	1'260	15	47	15	619	252	1'480	1.3	9	9	263	14
C3	940	270	1'070	46	175	25	415	854	1'080	2.2	100	7	200	20
H3	55	5	300	2	6	10	15	45	3'400	n.d.	1	2	145	6
E3	510	250	290	25	260	38	550	480	1'000	2.3	60	7	460	62
A3	473	161	760	27	96	23	350	536	1'680	4.7	13	6	290	17
D3	171	21	393	10	38	27	27	360	520	<0.2	5	5	820	8

TABLEAU III - Résultats et analyses des tests d'écotoxicité

Décharges Code	Microtox (MX) u.t. 30 min.	Daphnies (DI) u.t. 24 h	classe (MX) Microtox	classe (DI) Daphnies	somme MX + DI	classe (TXI) MX + DI
E1	250.0	5.0	1	3	4	1
E2	175.0	16.0	1	1	2	1
L2 [1)]	111.0	7.0	1	3	4	1
C1	110.0	10.0	1	2	3	1
E3	25.0	12.5	2	2	4	1
A2	9.0	16.0	3	1	4	1
H1	250.0	0.0	1	5	6	2
A3	67.0	6.8	2	3	5	2
D1	24.0	5.0	2	3	5	2
D3	19.3	3.8	2	4	6	2
J3	7.8	3.3	3	4	7	2
C3	7.2	12.5	3	2	5	2
D2	4.0	3.0	3	4	7	2
J2	1.0	5.0	4	3	7	2
L2 [2)]	2.7	3.4	3	4	7	2
A1	0.8	2.4	4	4	8	2
B1	0.0	3.3	5	4	9	2
C2	0.0	0.0	5	5	10	3
K2	0.0	0.0	5	5	10	3
F1	0.0	0.0	5	5	10	3
G1	0.0	0.0	5	5	10	3
H2	0.0	0.0	5	5	10	3
H3	0.0	0.0	5	5	10	3
I1	0.0	0.0	5	5	10	3

[1)]pH = 10; [2)] pH = 7

TABLEAU IV - Résultats des analyses de lixiviats de décharges étudiés dans les trois campagnes

Echantillon / Déterminations		A			C			D			E			H		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
pH		8.2	7.0	7.8	6.2	7.0	7.7	8.2	8.0	8.0	8.0	8.0	8.2	7.4	7.0	7.2
Conductivité à 25 °C	μs/cm	2'100	3'450	n.m.	15'560	2'230	n.m.	8'500	5'920	n.m	12'610	11'660	n.m.	2'990	1'440	n.m.
DCO	mgO_2/l	378	2'900	1'550	27'100	219	2'440	1'060	567	815	1'925	2'490	1'630	260	65	81
DBO_5	mgO_2/l	59	1'160	150	15'000	37	380	160	101	84	173	555	190	20	13	8
Phosphore (orthophosphate)	mgP/l	0.89	2.5	5.87	14.0	0.2	13.4	1.39	0.8	1.47	4.73	2.6	3.25	0.05	0	0.02
Phosphore total	mgP/l	1.78	4.8	9.27	18.2	0.8	20.4	2.05	2.3	2.33	5.47	5.6	4.82	0.23	0.6	0.11
NH_4^+	mgN/l	91	73	661	990	103	1147	290	167	243	890	676	787	40.7	9.4	16.1
NO_3^-	mgN/l	1.8	0.1	0.5	1.2	11.2	0.2	1.6	6.7	1.6	< 0.1	0.1	1.1	1.2	0.5	1
Cl^-	mg/l	160	256	1'490	1'050	162	81.5	290	946	229	1'600	1'462	1'010	190	42.4	1'110
SO_4^-	mg/l	31	175	35	230	58	484	167	695	183	155	64	52	340	247	151
Br^-	mg/l	0.5	0.1	< 0.1	< 0.1	0.1	< 0.1	13	5.1	< 0.1	7.0	0.1	< 0.1	1.7	0.1	< 0.1
COD	mg C/l	88			692			278			537			71		
Toxicité Classe TXI		2	1	2	1	3	2	2	2	2	1	1	1	2	3	3

n.m. : non mesuré

TABLEAU Va

Décharges	A			B	C			D			E			F	G	H			I	J		K	L
Codes	1	2	3	1	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	1	1	2	3	1	2	3	2	2
pH																							
Conductivité																							
DCO																							
DBO_5																							
Orthophosphate																							
Phosphore total																							
NH_4^+																							
NO_3^-																							
Cl^-																							
SO_4^{2-}																							
Br^-																							
Toxicité TXI																							

Classe 3 Classe 2 Classe 1

TABLEAU Vb - Analyses des métaux par ICP-MS

Décharges Code	Al	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	TXI
A1															
A2															
A3															
B1															
C1															
C2															
C3															
D1															
D2															
D3															
E1															
E2															
E3															
F1															
G1															
H1															
H2															
H3															
I1															
J2															
J3															
K2															
L2															

Classe 3

Classe 2

Classe 1

Classe 2, valeurs supérieures à ODEU I

Classe 1, valeurs supérieures à ODEU I

Classe 1, valeurs supérieures à ODEU II

ANNEXE I

DESCRIPTIF DES DÉCHARGES

CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE DES LIXIVIATS DE DÉCHARGES

No	Nom/Entité	Contenu connu ou présumé	Type prélèvement
A1	Neydens / Haute-Savoie	90 % ordures ménagères + 10 % déchets industriels banaux	Résurgence d'eau du flanc de la décharge, mélangée avec eau de ruissellement superficiel
A2	Neydens / Haute-Savoie	idem	Drainage casier (vrai lixiviat)
A3	Neydens / Haute-Savoie	idem	idem
B	Bonne-sur-Menoge / Haute-Savoie	Ordures ménagères + déchets industriels banaux	Effluent du coeur de la décharge (drainage) (vrai lixiviat)
C	Pélichet (Gex) / Ain	Ordures ménagères	Drainage de casiers (vrai lixiviat)
D	Décharge cantonale Nant de Châtillon / Genève	Inertes + ordures ménagères + déchets industriels + boues de STEP	Drainage de la décharge (vrai lixiviat)
E	Sorval (Châtel-St-Denis) / Fribourg	Ordures ménagères + encombrants + divers autres (déchets de PME ?)	Drainage décharge échantillon moyen 5 jours (vrai lixiviat)
F	Termen / Valais	Déchets construction et démolition + déchets organiques + matériel d'emballage et autres	Eaux d'infiltration au pied de la décharge (fond d'un vallon)
G	Obergesteln / Valais	Déchets démolition, déchets ménagers et organiques, encombrants + autres	Décharge dans "étang" (nappe phréatique). Prélèvement dans étang à proximité déchets
H	Morenche / Vaud (Bassin Rhin)	Inertes + encombrants + déchets chantiers + déchets de PME	Drainage de la décharge (vrai lixiviat)
I	Réverule / Vaud (Penthaz)	Inertes + encombrants + déchets chantiers + scories usines incinération + rejets compostage + boues déchiquetage de voitures	Eau d'un sondage piézométrique (dilution par nappe)
J	Bourg-en-Bresse / Ain	50 % ordures ménagères + 50 % déchets industriels banaux	Drainage de la décharge (vrai lixiviat)
K	Baraty / Ain	Ordures ménagères (peu de DIB)	Arrivée drainage (lixiviat probablement dilué)
L	Pramont-Alusuisse / Valais	Déchets de four (oxyd. d'aluminium) + déchets de construction	Drainage de casier (vrai lixiviat)

ANNEXE II

MÉTHODES ANALYTIQUES

A. II.1 Analyses physico-chimiques

Paramètres globaux (analyses effectuées par l'INRA-Thonon / Méthodes AFNOR)

Demande chimique en oxygène (DCO) : après oxydation par du bichromate de potassium, le chrome (VI) en excès est titré par une solution de fer ferreux.

Demande biochimique en oxygène (DBO_5) : la quantité d'oxygène consommée est mesurée après 5 jours d'incubation à 20 °C à l'obscurité (méthode par dilution AFNOR).

Paramètres chimiques (analyses effectuées par l'INRA-Thonon)

Ion ammonium : dosage par colorimétrie à l'indophénol.

Nitrate : dosage par colorimétrie.

Orthophosphate et phosphore total : dosage par colorimétrie (méthode MURPHY et RILEY), pour phosphore total minéralisation au péroxodisulfate.

Chlorure, Bromures et Sulfates : dosage par chromatographie ionique.

Sulfures : dosage colorimétrique par formation de bleu de méthylène.

Dosage des métaux

Les métaux cités dans l'ordonnance suisse sur le déversement des eaux usées (ODEU) ont été dosés par ICP-MS en mode quantitatif.

La recherche d'autres éléments a été effectuée par ICP-MS en mode semi-quantitatif.

A.II.2 Contaminants organiques

Recherche et identification des composés organiques :

Deux approches ont été retenues. La première eu recours à l'analyse qualitative et quantitative de 132 substances conforme à la liste I de la directive 76/464/CEE du Conseil des Communautés européennes. Ces analyses ont été réalisées au laboratoire départemental de la Drôme à Valence. Les techniques suivantes ont été utilisées : chromatographie en phase gazeuse Espace de Tête (FID-ECD), chromatographie en phase gazeuse (FID-ECD), chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (ION TRAP), chromatographie en phase liquide - détecteur à barette de diodes.

La deuxième s'est limitée à l'étude qualitative de quelques lixiviats après extraction et analyse par chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse, ainsi qu'à l'analyse des composés neutres. Les effluents ont été extraits par le chloroforme. Les extraits ont été séchés au sulfate de sodium et concentrés sous courant d'azote. Les analyses ont été effectuées au laboratoire du Service de l'écotoxicologue cantonal à Genève.

A.II.3 Tests d'écotoxicité

Ils ont été réalisés sur les effluents dans les 12 heures qui suivaient le prélèvement, au laboratoire du Service de l'écotoxicologue cantonal à Genève.

Test Microtox®: essai d'inhibition de la bioluminescence de bactéries marines (*Photobacterium phosphoreum)*, norme AFNOR T 90-320, VIII-1991.

Test daphnies : test d'immobilisation immédiate des daphnies (*Daphnia magna)*, norme OCDE # 202, VIII 1984.

Il consiste à mesurer la concentration d'effluent qui produit une immobilisation de 50 % des daphnies (*Daphnia magna*) après 24 heures d'incubation à 20°C. Cette concentration est appelée concentration efficace [$CE_{50}^{24\ h}$].

ANNEXE II (suite)

Substances recherchées de la "Liste I de la directive 76/464/CEE" du Conseil des Communautés européennes

N° de réf.	Molécules	Seuil de détection (µg/l)
1	Aldrine	0.05
2	2-amino-4-chlorophénol	20.00
3	Anthracène	0.10
5	Azinphos-éthyle	0.20
6	Azinphos-méthyle	0.20
7	Benzène	10.00
8	Benzidine	10.00
9	Chlorure de benzyle	10.00
10	Chlorure de benzylidène	10.00
11	Biphényle	0.50
13	Tétrachlorure de carbone	1.00
14	Hydrate de chloral	10.00
15	Chlordane	0.20
17	2-Chloroaniline	10.00
18	3-Chloroaniline	10.00
19	4-Chloroaniline	10.00
20	Chlorobenzène	10.00
21	1-Chloro-2,4-dinitrobenzène	10.00
22	2-Chloroéthanol	100.00
23	Chloroforme	1.00
24	4-Chloro-3-méthylphénol	10.00
25	1-Chloronaphtalène	10.00
26	Chloronaphtalènes (mélange technique)	10.00
27	4-Chloro-2-nitroaniline	10.00
28	1-Chloro-2-nitrobenzène	10.00
29	1-Chloro-3-nitrobenzène	10.00
30	1-Chloro-4-nitrobenzène	10.00
31	4-Chloro-2-nitrotoluène	10.00
32	Chloronitrotoluènes	10.00
33	2-Chlorophénol	10.00
34	3-Chlorophénol	10.00
35	4-Chlorophénol	10.00
36	Chloroprène	20.00
37	3-Chloroprène (Chlorure d'allyle)	20.00
38	2-Chlorotoluène	20.00
39	3-Chlorotoluène	20.00
40	4-Chlorotoluène	20.00
41	2-Chloro-p-toluidine	10.00
42	Chlorotoluidines (autres)	10.00
45	2,4-D (comprend les sels et les esters de 2,4 D)	0.50
46	DDT (comprend les métabolites DDD et DDE)	0.10
47	Déméton	0.20
48	1,2-Dibromoéthane	1.00
52	Dichloroanilines	10.00

N° de réf.	Molécules	Seuil de détection (µg/l)
53	1,2-Dichlorobenzène	10.00
54	1,3-Dichlorobenzène	10.00
55	1,4-Dichlorobenzène	10.00
56	Dichlorobenzidines	10.00
58	1,1-Dichloroéthane	50.00
59	1,2-Dichloroéthane	50.00
60	1,1-Dichloroéthylène	50.00
61	1,2-Dichloroéthylène	50.00
62	Dichlorométhane	100.00
63	Dichloronitrobenzènes	10.00
64	2,4-Dichlorophénol	10.00
65	1,2-Dichloropropane	50.00
66	1,3-Dichloropropane-2-ol	100.00
67	1,3-Dichloropropène	50.00
68	2,3-Dichloropropène	50.00
69	Dichlorprop	0.50
70	Dichlorvos	0.20
71	Dieldrine	0.05
72	Diéthylamine	500.00
73	Diméthoate	0.20
74	Diméthylamine	500.00
75	Disulfoton	0.20
76	Endosulfan	0.20
77	Endrine	0.05
79	Ethylbenzène	10.00
80	Fénitrothion	0.20
81	Fenthion	0.20
82	Heptachlore (heptachlore époxyde)	0.05
83	Hexachlorobenzène	0.05
84	Hexachlorobutadiène	10.00
85	Hexachlorocyclohexane (comprenant tous les isomères et le lindane)	0.05
86	Hexachloroéthane	10.00
87	Isopropylbenzène	10.00
88	Linuron	0.20
89	Malathion	0.20
90	MCPA	0.50
91	Mécoprop	0.50
93	Méthamidophos	0.20
94	Mévinphos	0.20
95	Monolinuron	0.10
96	Naphtalène	1.00
97	Ométhoate	0.50
98	Oxydéméthon-méthyle	0.20
99	PAH (6 composés)	0.10
100	Parathion (comprend le Parathion-méthyle)	0.20
103	Phoxime	10.00
104	Propanil	0.20

N° de réf.	Molécules	Seuil de détection (µg/l)
105	Pyrazon	0.20
106	Simazine	0.10
107	2,4,5-T (y compris sel et esters)	0.50
109	1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	10.00
110	1,1,2,2-Tétrachloroéthane	1.00
111	Tétrachloroéthylène	1.00
112	Toluène	10.00
113	Triazophos	0.50
116	Trichlorfon	0.20
117	Trichlorobenzène (mélange technique)	10.00
118	1,2,4-Trichlorobenzène	10.00
119	1,1,1-Trichloroéthane	1.00
120	1,1,2-Trichloroéthane	5.00
121	Trichloréthylène	1.00
122	Trichlorophénols	10.00
123	1,1,2-Trichlorofluoroéthane	1.00
124	Trifluraline	0.20
128	Chlorure de vinyle (chloroéthylène)	10.00
129	Xylènes	10.00
130	Isodrine	0.20
131	Atrazine	0.10
132	Bentazone	0.20

N° de réf.	Métaux	Seuil de détection (µg/l)
4	Arsenic	5.00
12	Cadmium	10.00
92	Mercure	5.00
(*)	Chrome	50.00
(*)	Cuivre	50.00
(*)	Nickel	50.00
(*)	Plomb	10.00
(*)	Zinc	20.00

(*) métaux hors liste